

3

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-302479

(43) 公開日 平成9年(1997)11月25日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 28/04			C 2 3 C 28/04	
14/08			14/08	N

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 4 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平8-119920</p> <p>(22) 出願日 平成8年(1996)5月15日</p>	<p>(71) 出願人 000229597 日本パーカライジング株式会社 東京都中央区日本橋1丁目15番1号</p> <p>(72) 発明者 辻川 茂男 千葉県千葉市花見川2-13-404</p> <p>(72) 発明者 須田 新 東京都中央区日本橋1丁目15番1号 日本 パーカライジング株式会社内</p> <p>(72) 発明者 林 洋樹 東京都中央区日本橋1丁目15番1号 日本 パーカライジング株式会社内</p> <p>(74) 代理人 弁理士 村井 卓雄</p>
--	--

(54) 【発明の名称】 耐食性に優れた表面処理鋼材およびその表面処理方法

(57) 【要約】

【課題】 TiO_2 系皮膜を有する表面処理鋼材の耐食性を高める。

【解決手段】 鋼材の表面に、下層として $\alpha-Fe_2O_3$ を皮膜固形分中8~100重量%含有する第1の皮膜層を設け、その上に酸化チタンを12~100重量%含有する第2の皮膜を設ける。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 鋼材の表面に、下層として $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を皮膜固形分中8～100重量%含有する第1の皮膜層を有し、その上に酸化チタンを12～100重量%含有する第2の皮膜層を有することを特徴とする耐食性に優れた表面処理鋼材。

【請求項2】 鋼材表面に、酸化鉄またはオキシ水酸化鉄を付着させた後、525～950℃に加熱して、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 含有皮膜を形成させ、その上に酸化チタン皮膜を形成させることを特徴とする鋼材の表面処理方法。

【請求項3】 前記鋼材が表面にスケールを有する熱間圧延鋼材である請求項2記載の鋼材の表面処理方法。

【請求項4】 前記酸化鉄またはオキシ水酸化鉄を鋼材の表面に電解法で付着させる請求項2記載の鋼材の表面処理方法。

【請求項5】 前記酸化鉄またはオキシ水酸化鉄が鋼材の表面に生成した腐食生成物である請求項2記載の鋼材の表面処理方法。

【請求項6】 鋼材表面に、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 含量を8%以上含有する有機もしくは無機塗料を塗布し、その上に酸化チタンを12～100重量%含有する酸化チタン含有皮膜を形成することを特徴とする鋼材の表面処理方法。

【請求項7】 前記鋼材がステンレス鋼以外の鋼材である請求項2から6までのいずれか1項記載の鋼材の表面処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐食性に優れた表面処理鋼材および鋼材の表面処理方法に関するものであり、詳しく述べるならば、鋼材の表面に下層として $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を含有する第1の皮膜層を有し、その上層に酸化チタンを含有する第2の皮膜層を有し、耐食性に優れた鋼材を得る表面処理方法に関するものである。より詳しく述べるならば、本発明は、建築材料及び構造材料用などの該表面処理鋼材の表面に光が照射された後には、酸化チタンの光半導体作用が発揮されて、鋼材の耐食性が飛躍的に向上させることが可能な表面処理方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】酸化チタンを鋼材など金属の防食に適用する技術は、現在まではほとんどなく、僅かに次の2つがあげられる。第1に、「材料と環境」第44巻、p. 539、1995年に記載された、炭素鋼を500℃以上に加熱し不特定な酸化皮膜を形成させ、上層にゾルゲル法で酸化チタンを形成させ、電気化学的な方法により耐食性向上を確認したものである。また第2は、特開平06-010153号公報にステンレス鋼からなる基材の表面に、チタン含有量に換算して1mg/m²以上のチタン酸化物を含有する皮膜層を形成して、光照射下にお

2

いて高い耐食性を有するステンレス鋼板を提供することが開示されている。しかしながら、従来の第1の技術は、炭素鋼を高温で加熱焼成して酸化鉄皮膜を得ているため、酸化鉄皮膜層の形成効率が極端に悪いこと、並びに酸化鉄皮膜層の組成中に $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が少ないため、耐食性が十分に得られていなかった。また、第2の技術は、防食効果が得られるのは、実際にはステンレス鋼材のみに限定されており、他の材料には適用できなかった。また、酸化チタンのみの1層構造であることから、防食効果が低いという問題点を有していた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来技術の抱える問題点を解決し、ステンレス鋼以外の材料に対しても高い耐食性を有するような表面処理鋼材および鋼材の表面処理法を提供することを目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記問題点を解決するための手段について鋭意検討した結果、表面に酸化チタン皮膜を含有する皮膜を形成させた鋼材の特性を調べる過程において、鋼材表面に $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を含有する酸化物皮膜層を下層として形成させた後に、酸化チタンを含有する皮膜を上層として形成させた2層構造皮膜に、光を照射すると、該鋼材の耐食性が飛躍的に向上することを新たに見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】すなわち本発明の第一は、鋼材の表面に、下層として $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を皮膜固形分中8～100重量%含有する第1の皮膜層を有し、その上に酸化チタンを12～100重量%含有する第2の皮膜層を有することを特徴とする耐食性に優れた表面処理鋼材であり、本発明の第二は、鋼材表面に、酸化鉄またはオキシ水酸化鉄を付着させた後、525～950℃に加熱して、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 含有皮膜を形成させ、その上に酸化チタン皮膜を形成させることを特徴とする鋼材の表面処理方法あり、また本発明の第三は、鋼材表面に、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 含量を8%以上含有する有機もしくは無機塗料を塗布し、その上に酸化チタンを12～100重量%含有する酸化チタン含有皮膜を形成することを特徴とする鋼材の表面処理方法である。

【0006】以下に本発明の内容を詳しく説明する。本発明では、鋼材の表面に下層として形成される $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 含有皮膜もしくは塗膜中の固形分に対して $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の含有量が8重量%未満であると、防食性の向上効果が低いので8重量%以上が必要である。本発明の第一および第二においては $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の含有量は100重量%であることが最も好ましい。

【0007】次に、本発明の第一から第三において第2層目の皮膜層には酸化チタンの含有量が12重量%未満であると、防食性の向上効果が低くなるので好ましくなく、防食性の向上効果を最大に引き出すには100重量

%が最も好ましい。

【0008】本発明の第二において $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を8～100重量%含有する下層皮膜の形成方法については、熱延鋼板に付着している酸化鉄（スケール、黒皮）を利用して、これを525～950℃に加熱することにより、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を効率良く生成させることができる。また、既に腐食した発錆鋼材を用いる場合でも、後工程で525～950℃に加熱すれば良い。さらに、電解法などにより酸化鉄やオキシ酸化鉄を付着させた鋼材を525～950℃に加熱しても $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 含有皮膜を得ることが可能である。電解法以外にも強アルカリ、高温浴中に鋼材を浸漬する黒染め法をはじめとして、PVD法、CVD法などいかなる方法で酸化鉄やオキシ酸化鉄を鋼材表面に付着させても良い。

【0009】また本発明の第二では、酸化鉄またはオキシ水酸化鉄を付着させた鋼材を525～950℃に加熱することを特徴としているが、これは、発明者らによる分析の結果、通常の酸化鉄やオキシ水酸化鉄は、525～950℃に加熱することにより、一部が $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に変化するためである。効率よく $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を得るための加熱温度として525～950℃以上が望ましく、525℃以下であるとほとんど $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を得られず、950℃以上では鋼材の変質を引き起こすことや、大量の加熱エネルギーが必要で、経済的に不利である。

【0010】本発明の第三においては $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、顔料を8重量%以上含有する有機樹脂あるいは無機バインダー塗料などを塗布して下層皮膜を形成する。

【0011】次に、上層の酸化チタン含有皮膜の形成方法については、特定するものではなく、例えばPVD法やCVD法などいかなる方法によるものでも良い。またチタン酸化物の粉末を含有する有機あるいは無機の樹脂塗料や、チタン酸化物ゾルを塗布乾燥して用いても良い。

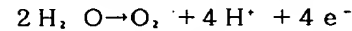
【0012】本発明が対象とする鋼材としては特に限定はなく、炭素鋼、ステンレス鋼の他に、亜鉛めっき、亜鉛合金めっき鋼などのめっき鋼材などに対しても有効である。本発明により処理されたステンレス鋼は直接酸化チタン系被膜を形成したものよりも防食性が一層向上する。さらに本発明は銅、アルミニウム、チタン、マグネシウムなどの金属にも適用できる。さらに TiO_2 の量は鋼板表面積当たり1.0～6g/m²の範囲において優れた防食性が達成される。

【0013】本発明の防食表面処理鋼材は、光の照射後にその防食性が向上するが、特に波長が400nm以下の紫外線を多く含む500ルクス以上の照射時において耐食性の向上効果をもたらすものである。

【0014】

【作用】本発明による表面処理鋼の耐食性が格段に向上するのは、酸化チタンのn型半導体電極としての光電気

化学的性質によるものと考えられる。すなわち、チタン酸化物は光照射を受けると光電気化学的性質により、素材の鋼材がカソード、チタン酸化物（例えば TiO_2 ）がアノードになり、鋼材をカソード防食することにより、耐食性を向上させるのである。さらに、この際のアノード反応はチタン酸化物表面で起こる、



で示される水の電気分解反応であるために、チタン酸化物は全く消費されず、劣化しない。このことから本発明による効果は光の存在下で半永久的に持続する。また、この光電気化学反応は、一時的に光が照射された後であれば、記憶効果により、光照射の無い暗い環境でもカソード防食能を維持することができる。これらの作用は、（上層）皮膜中に酸化チタンを12～100重量%含有する場合にその防食作用が著しく向上する。下層の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を含有する皮膜の作用については、現在、詳細は不明であり、発明者らは鋭意検討中であるが、素材金属と上層チタン酸化物皮膜の中間層として、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を含有する皮膜を設けると、この中間層が無いものと比較して、飛躍的に向上する現象は確認されている。

【0015】

【実施例】本発明をより詳しく説明するために、実施例を比較例とともに挙げて具体的に説明する。さらに、その耐食性の評価結果を表1に示す。

【0016】実施例1

縦15cm、横7cm、厚さ0.1cmサイズのSPC鋼材を、第1層の下層として、Metal Finishing Guide Book, Nathaniel Hall, p.474 (1961) 記載の黒染め法により酸化鉄皮膜を形成させた後に、加熱炉で530℃で20分間加熱したところ、下層中の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 含有量は12重量%以上であった。次に、上層として、日本金属学会報、第28巻、第3号、p.176に開示されたゾル-ゲル法により酸化チタン皮膜を約150mg/m²塗布し、320℃で5分乾燥して成膜した。上層中の酸化チタン含有量は97重量%であった。この試片を神奈川県平塚市の工業地帯に1年間屋外曝露試験に供し、腐食外観を観察した。

【0017】実施例2

縦15cm、横7cm、厚さ0.1cmサイズの熱延鋼材に元々付着していたスケール（黒皮、酸化鉄皮膜）を下層として、これを加熱炉で600℃で15分間加熱したところ、下層スケール皮膜中の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 含有量は14重量%以上であった。上層は実施例1同様とした。この試片を神奈川県平塚市の工業地帯に1年間屋外曝露試験に供し、腐食外観を観察した。

【0018】実施例3

縦15cm、横7cm、厚さ0.07cmサイズの電気亜鉛めっき鋼板に、下層として、和光純薬製の一般試薬 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を、旭電化工業社製溶剤系エポキシ樹脂

10

20

30

40

50

の固形分に対し、35重量%添加した塗料を塗布した。次に、上層として、石原産業社製の TiO_2 顔料を、旭電化工業社製溶剤系エポキシ樹脂の固形分に対し、40重量%添加した塗料を塗布した。この試片を神奈川県平塚市の工業地帯に1年間屋外曝露試験に供し、腐食外観を観察した。

【0019】実施例4

縦15cm、横7cm、厚さ0.07cmサイズのSPCC鋼材に、第1層の下層として、和光純薬製の一般試薬 $\alpha-Fe_2O_3$ を、旭電化工業社製溶剤系エポキシ樹脂の固形分に対して25重量%添加した塗料を塗布した。次に、上層として、石原産業社製の TiO_2 顔料を、旭電化工業社製溶剤系エポキシ樹脂の固形分に対して35重量%添加した塗料を塗布した。この試片を神奈川県平塚市の工業地帯に1年間屋外曝露試験に供し、腐食外観を観察した。

【0020】比較例1

縦15cm、横7cm、厚さ0.1cmサイズのSPCC鋼材を、第1層の下層として、Metal Finishing Guide Book, Nathaniel Hall, p.474 (1961) 記載の黒染め法により酸化鉄皮膜を形成させた後に、加熱炉で450℃で20分間加熱した。これにより、下層中の $\alpha-Fe_2O_3$ 、含有量は5重量%であった。次に、上層として、日本金属学会報、第28巻、第3号、p.176に記載されたゾル-ゲル法により酸化チタン皮膜を150mg/m² 塗布し、320℃で5分乾燥して成膜した。上層中の酸化チタン含有量は約97重量%であった。この試片を神奈川県平塚市の工業地帯に1年間屋外曝露試験に供し、腐食外観を観察した。

【0021】比較例2

縦15cm、横7cm、厚さ0.1cmサイズの熱延鋼材に元々付着していたスケール（黒皮、酸化鉄皮膜）を下層として、これを加熱炉で420℃で15分間加熱した。下層スケール皮膜中の $\alpha-Fe_2O_3$ 、含有量は4重量%以上であった。上層は実施例1と同様とした。この試片を神奈川県平塚市の工業地帯に1年間屋外曝露試験に供し、腐食外観を観察した。

【0022】比較例3

縦15cm、横7cm、厚さ0.07cmサイズの電気亜鉛めっき鋼板に、第1層の下層として、和光純薬製の一般試薬 $\alpha-Fe_2O_3$ を、旭電化工業社製溶剤系エポキシ樹脂に固形分に対して5重量%添加した塗料を塗布した。次に、下層として、石原産業社製の TiO_2 顔料を、旭電化工業社製溶剤系エポキシ樹脂に固形分に対して7重量%添加した塗料を塗布した。この試片を神奈川県平塚市の工業地帯に1年間屋外曝露試験に供し、腐食外観を観察した。

【0023】比較例4

縦15cm、横7cm、厚さ0.07cmサイズのSPCC鋼材に、第1層の下層として、和光純薬製の一般試薬 $\alpha-Fe_2O_3$ を、旭電化工業社製溶剤系エポキシ樹脂の固形分に対して5重量%添加した塗料を塗布した。続く、第2層の下層として、石原産業社製の TiO_2 顔料を、旭電化工業社製溶剤系エポキシ樹脂に固形分に対して7重量%添加した塗料を塗布した。この試片を神奈川県平塚市の工業地帯に1年間屋外曝露試験に供し、目視により腐食外観を観察した。

(以下余白)

【0024】

【表1】

屋外曝露試験結果

	外 観
実施例 1	表面積で5%が腐食
実施例 2	表面積で10%が腐食
実施例 3	表面積で10%が腐食
実施例 4	表面積で15%が腐食
比較例 1	表面積で65%が腐食
比較例 2	表面積で55%が腐食
比較例 3	表面積で45%が腐食
比較例 4	表面積で55%が腐食

【0025】表1の結果から明らかなように、本発明の表面処理鋼材を用いた実施例1～4については腐食がわずかであるが、本発明の範囲外である比較例1～4は腐食面積が大きいことがわかる。

【0026】

【発明の効果】従来、重防食用塗料を厚く塗装していた鋼材などに対して本発明を適用することにより、塗料の使用量を大幅に減らすことが可能になった。また、従来、スケールの付着した鋼材は、酸洗などにより、そのスケール皮膜を除去した後に使用していたが、本発明により、スケール付着鋼材をそのまま利用することが可能となり、実用上の価値がかなり大きくなったのである。